

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160268  
(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl. C22C 5/04  
B22F 1/00  
C22F 1/14  
// C22F 1/00

(21)Application number : 10-341194  
(22)Date of filing : 01.12.1998

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK  
(72)Inventor : HITOMI SOICHI  
HAMADA TOKIO  
YAMAZAKI HARUKI  
TAKAGI YOSHIKAZU

## (54) STRENGTHENED PLATINUM MATERIAL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a strengthened platinum material which does not color glass, has high temp. creep characteristics and also has resistance to deformation and to provide a method for producing it.

SOLUTION: This strengthened platinum material is dispersed with either oxide of Zr, Sm, Eu, Y or Hf is dispersed by 0.05 to 2 wt.%, and high temp. creep fracture elongation at  $\geq 1,000^{\circ}$  C is 10 to 50%. As to the method for producing the platinum material, a platinum alloy contg. either Zr, Sm, Eu, Y or Hf by 0.05 to 2 wt.% is formed into powder by an atomizing method, which is oxidized and sintered at a high temp. of 1,400 to 1,750 $^{\circ}$  C for 1 to 100 hr and is thereafter subjected to plastic working.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.06.2000  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-160268  
(P2000-160268A)

(43)公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 22 C	5/04	C 22 C	4 K 0 1 8
B 22 F	1/00	B 22 F	K
C 22 F	1/14	C 22 F	A
// C 22 F	1/00	1/00	6 0 3
	6 0 3	審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-341194

(22)出願日 平成10年12月1日 (1998.12.1)

(71)出願人 000217228  
田中貴金属工業株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号  
(72)発明者 人見 聰一  
神奈川県伊勢原市鈴川26番地 田中貴金属  
工業株式会社伊勢原工場内  
(72)発明者 浜田 登喜夫  
神奈川県伊勢原市鈴川26番地 田中貴金属  
工業株式会社伊勢原工場内  
(72)発明者 山寄 春樹  
神奈川県伊勢原市鈴川26番地 田中貴金属  
工業株式会社伊勢原工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強化白金材料及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】ガラスを着色させることもなく高温クリープ特性に優れ、かつ変形にも強い強化白金材料及びその製造方法を提供すること。

【構成】Zr, Sm, Eu, Y またはHfのうちいずれかの酸化物を0.05wt%~2wt%分散しており、かつ1000℃以上の高温クリープ破断伸びが10%~50%である強化白金材料。Zr, Sm, Eu, Y またはHfのうちいずれかを0.05wt%~2wt%含む白金合金をアトマイズ法により粉末とし、1400℃~1750℃の高温で1時間~100時間酸化及び焼結を行い、その後塑性加工をする白金材料の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zr, Sm, Eu, Y またはHfのうちいずれかの酸化物0.05wt%～2wt%が白金中に分散しており、かつ1000℃以上の高温クリープ破断伸びが10%～50%であることを特徴とする強化白金材料。

【請求項2】 Zr, Sm, Eu, Y またはHfのうちいずれかを0.05wt%～2wt%含む白金合金をアトマイズ法により粉末として、1400℃～1750℃の高温で1時間から100時間酸化及び焼結を行い、その後塑性加工をすることを特徴とする強化白金材料の製造方法。

【請求項3】 上記白金合金粉末の粒径が0.01mm～0.2mmであることを特徴とする請求項2に記載の強化白金材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガラス工業等に使用される白金の製造方法に係り、特に、高温で使用されるガラス溶解装置に用いられる高温クリープ特性に優れてかつ伸びのある材料及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 酸化物による分散強化白金または白金合金については、ジョンソンマッセイ社等から特許出願されている（特公昭54-3803）。また、酸化物分散強化白金または白金合金およびその製造方法については、本発明らも特許出願している（特開平6-336631、特開平8-134511）。

【0003】 これらの材料は、高温におけるクリープに強いため長時間の応力下で用いる場合には、その製品の寿命を長くするのに有益である。

【0004】 しかし、その一方でこれらの材料は、応力には強いがほとんど変形しない。したがって、セラミックに沿ってPtを張り付けるような変形が必要な部分には不適切であった。変形に耐えられず破壊してしまっていた。また、これらの酸化物による分散強化白金または白金合金は、高温での粒成長が抑えられている。

【0005】 上記特開平6-336631では、伸びのある強化白金が挙げられているが、この材料の伸びは約5%であり、PtRh合金等の合金材料の伸び30～40%に比べ圧倒的に小さい。

【0006】 ガラス溶解装置に用いられる白金で、特に、変形に強いことが必要な部分には、PtRh等の白金合金が用いられることが多い。しかし、光学ガラスを製造するための装置では、その合金成分によってガラスが着色されてしまうことが知られているため使用できない。従来技術では、高温クリープ特性に優れ、変形に強い材料はできなかったため、変形の大きい部分のあるガラス溶解装置の寿命は短かった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、白金をRhと

の合金とすることなく、従ってガラスを着色させることなく高温クリープ特性に優れ結晶粒が細かく汚染に強く、変形に強い材料及びその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0008】

【発明を解決するための手段】 上記課題を解決するための本発明の強化白金材料は、Zr, Sm, Eu, Y またはHfのいずれかの酸化物0.05wt%～2wt%を白金中に分散した材料で、1000℃以上の高温クリープ破断伸びが10%～50%であることを特徴とするものである。また、その製造方法としては、アトマイズ法により作製したZr, Sm, Eu, Y またはHfのいずれかを含む白金合金粉末を1400℃～1750℃の高温で1時間～100時間酸化及び焼結を行い、その後塑性加工することを特徴とするものである。

【0009】 ここで酸化物の量を0.05wt%～2wt%としたのは、0.05wt%未満では酸化物分散強化の効果があまり得られないためであり、2wt%を超えると残留分散粒子による分散強化が大きくなりすぎて伸びがなくなるからである。焼結温度を1400℃～1750℃としたのは、1400℃未満では本発明の特性を得るには不十分であり、1750℃以上では温度調節を誤ると、材料そのものを溶融させてしまう危険があるからである。

【0010】 同様に酸化及び焼結の時間を1時間～100時間としたのは、1時間未満では本発明の特性を得るには不十分であり、100時間を超えて行っても、実質的な特性の向上が得られず、単に時間を浪費するだけで意味が無いからである。用いる白金合金粉末としては、径が0.01mm～0.2mmのものが好ましい。0.01mm未満では粉体が細かすぎて分散強化が強くすぎ、0.2mmを超えると粉体が大きすぎて焼成が困難となるからである。

【0011】 一般に酸化物分散強化材料では、分散粒子が細かく分布密度が密な方が、分散粒子が大きく分布密度が疎なものより高温でのクリープ強度は強い。そして、Ptの酸化物分散強化材の場合、そのクリープ強度を強くするような分散粒子の直径は、約10～100nmである。そして、これらの分散粒子が、転位の移動を妨げ、材料の変形を遅らせることにより高いクリープ強度を実現させている。

【0012】 本発明の強化白金材料では、1400℃以上の高温での酸化及び焼結により、粉末表面において酸化物分散粒子の凝集が起こる。その粉末表面において分散酸化物粒子の直径が約1μm～10μmとなる。このように分散酸化物粒子を凝集させて大きくすることによって、分散酸化物粒子が転位の移動を妨げるが、粒子が小さく密なものに比べて転位の移動への抵抗は小さくなる。そのため本発明の強化白金材料は、通常の粒子が小さく密な酸化物分散強化材よりは強度が劣るものの、酸化物分散粒子による変形抵抗が小さいため、Zr, Sm, Eu, Y またはHfなどの酸化物が0.05wt%～2wt%分散した酸化物分散強化白金材料でありながら、1000℃以上の高温クリ

ープ破断伸びが10%～50%という大きな値を示すものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に実施例を示す。実施例並びに従来例は、クリープ破断時間並びに破断伸びを記載している。またこの値は、破断時間が100時間近傍の値が多い。これは、他の白金等での評価が、対数で見た場合 $10^2$ 時間付近で多く行われているからである。例えば、特告昭52-12125、特開平6-336631、特開平8-143915、特開平9-11366、特開平10-195561等がそれにあたる。

【0014】〈実施例1〉PtとSmを溶融鋳造し、PtSm 0.3wt%の合金体を得た。これをアークガンによりアト

マイズ法にて溶融噴霧して水中急冷し、粒径0.01～0.2mmの粉末を作製した。その後粉末を大気中（酸素分圧0.2気圧）、温度1600℃にて24時間加熱しPtSm合金中のSmを酸化させた後、1250℃にて熱間鍛造、次いで冷間圧延し、Smの酸化物の分散した白金で板厚1mmの試験片を採取した。なお本品は、酸化のための熱処理温度が1600℃と高いため、その熱処理により自己焼結する。このため、そのまま次の熱間鍛造の工程に回す事が出来る。上記の試験片について行ったクリープ試験結果を表1に示す。

【表1】

	応力 (MPa)	破断時間 (h)	破断伸び (%)
試験温度 1400℃ PtSm 0.3wt% 第1ロット	6	129.6	26
	8	20.4	47
	10	17.5	40
	12	6.8	40
試験温度 1400℃ PtSm 0.3wt% 第2ロット	8	103.2	22
	10	23.5	34
	12	8.6	32
試験温度 1200℃ PtSm 0.3wt% 第2ロット	12	273.5	29
	14	242.1	26
	15	183.0	17
試験温度 1400℃ PtSm 0.3wt% 第3ロット	6	246.6	16
	10	25.0	18
	12	11.2	21

【0015】〈実施例2〉PtとSmを溶融鋳造し、PtSm 0.3wt%の合金体を得た。これをアークガンによりアトマイズ法にて溶融噴霧して水中急冷し、粒径0.01mm～0.1mmの粉末を作製した。この粉末8Kgを大気中（酸素分圧0.2気圧）、温度1600℃にて48時間加熱しPtSm合金中のSmを酸化させた後、1400℃にて熱間鍛造を行った。その後厚さ14.35mmまで一方向に圧延した後、圧延方向を90°変え更に2.23mmまで圧延した。この状態で1250

℃、30分の歪み取り焼純を行い、2度目と同じ方向に圧延し0.8mmの試験片を採取した。なお本品は、酸化のための熱処理温度が1600℃と高いため、その熱処理により自己焼結する。このため、そのまま次の熱間鍛造の工程に回す事が出来る。上記試験片を温度1400℃にて、クリープ試験を行った結果を表2に示す。

【表2】

	応力 (MPa)	破断時間 (h)	破断伸び (%)
試験温度 1400℃ PtSm 0.3wt% 第1ロット	8	324.5	15
	10	45.9	16
	10	30.2	16
試験温度 1400℃ PtSm 0.3wt% 第2ロット	8	97.2	21
	10	15.0	25
	12	11.1	32

【0016】〈実施例3〉PtとZrを溶融鋳造し、PtZr 0.3wt%の合金体を得た。これをアークガンによりアトマイズ法にて溶融噴霧して水中急冷し、粒径0.01～0.2mmの粉末を作製した。その後粉末を大気中（酸素分圧0.2気圧）、温度1600℃にて24時間加熱しPtZr合金中のZrを酸化させた後、1250℃にて熱間鍛造、次いで冷間圧延し、Zrの酸化物の分散した白金で板厚1mmの試験片を採

取した。なお本品は、酸化のための熱処理温度が1600℃と高いため、その熱処理により自己焼結する。このため、そのまま次の熱間鍛造の工程に回す事が出来る。上記の試験片について行ったクリープ試験結果を表3に示す。

【表3】

	応力 (MPa)	破断時間 (h)	破断伸び (%)
試験温度 1400°C PtZr0.3wt%	6	53.4	21
	8	15.3	25
	10	10.1	27

【0017】〈実施例4〉PtとEuを溶融铸造し、PtEu 0.3wt%の合金体を得た。これをアーケンによりアトマイズ法にて溶融喷霧して水中急冷し、粒径0.01～0.2mmの粉末を作製した。その後粉末を大気中（酸素分圧0.2気圧）、温度1600°Cにて24時間加熱しPtEu合金中のEuを酸化させた後、1250°Cにて熱間鍛造、次いで冷間圧延し、Euの酸化物の分散した白金で板厚1mmの試験片を採取

取した。なお本品は、酸化のための熱処理温度が1600°Cと高いため、その熱処理により自己焼結する。このため、そのまま次の熱間鍛造の工程に回す事が出来る。上記の試験片をについて行ったクリープ試験結果を表4に示す。

【表4】

	応力 (MPa)	破断時間 (h)	破断伸び (%)
試験温度 1400°C PtEu0.3wt%	6	225.4	11
	8	42.3	18
	10	24.1	22

【0018】〈実施例5〉PtとYを溶融铸造し、PtY0.3wt%の合金体を得た。これをアーケンによりアトマイズ法にて溶融喷霧して水中急冷し、粒径0.01～0.2mmの粉末を作製した。その後粉末を大気中（酸素分圧0.2気圧）、温度1600°Cにて24時間加熱しPtY合金中のYを酸化させた後、1250°Cにて熱間鍛造、次いで冷間圧延し、

Yの酸化物の分散した白金で板厚1mmの試験片を採取した。なお本品は、酸化のための熱処理温度が1600°Cと高いため、その熱処理により自己焼結する。このため、そのまま次の熱間鍛造の工程に回す事が出来る。上記の試験片をについて行ったクリープ試験結果を表5に示す。

【表5】

	応力 (MPa)	破断時間 (h)	破断伸び (%)
試験温度 1400°C PtY0.3wt%	6	181.3	13
	8	24.2	17
	10	11.2	23

【0019】〈実施例6〉PtとHfを溶融铸造し、PtHf 0.3wt%の合金体を得た。これをアーケンによりアトマイズ法にて溶融喷霧して水中急冷し、粒径0.01～0.2mmの粉末を作製した。その後粉末を大気中（酸素分圧0.2気圧）、温度1600°C、24時間にてPtHf合金中のHfを酸化させた後、1250°Cにて熱間鍛造、次いで冷間圧延し、

Hfの酸化物の分散した白金で板厚1mmの試験片を採取した。なお本品は、酸化のための熱処理温度が1600°Cと高いため、その熱処理により自己焼結する。このため、そのまま次の熱間鍛造の工程に回す事が出来る。上記の試験片をについて行ったクリープ試験結果を表6に示す。

【表6】

	応力 (MPa)	破断時間 (h)	破断伸び (%)
試験温度 1400°C PtHf0.3wt%	6	152.3	15
	8	18.2	21
	10	8.5	27

【0020】〈従来例1〉PtとSmを溶融铸造し、PtSm 0.3wt%の合金体を得た。これをアーケンによりアトマイズ法にて溶融喷霧して水中急冷し、粒径0.01～0.2mmの粉末を作製した。その後粉末を大気中（酸素分圧0.2気圧）、温度1250°Cにて24時間加熱しPtSm合金中のSmを酸化させた後、粉体をプレスで荷重60～90kgw/mm<sup>2</sup>に

て圧縮し、1250°Cにて1時間焼結熱処理し、更に再度前記圧縮、焼結熱処理を繰り返し、その後1250°Cにて熱間鍛造、次いで冷間圧延し、Smの酸化物の分散した白金で板厚1mmの試験片を採取した。上記の試験片を温度1400°Cにてクリープ試験を行った結果を表7に示す。

【表7】

	応力 (MPa)	破断時間 (h)	破断伸び (%)
試験温度 1400°C PtSm0.3wt%	8	346.1	3
	10	130.2	4
	15	31.0	5

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
C 2 2 F 1/00	6 2 7	C 2 2 F 1/00	6 2 7
	6 5 0		6 5 0 A
	6 8 7		6 8 7
	6 9 1		6 9 1 B
			6 9 1 C
			6 9 1 Z

(72) 発明者 高木 美和  
神奈川県伊勢原市鈴川26番地 田中貴金属  
工業株式会社伊勢原工場内

F ターム (参考) 4K018 AA02 AB01 BA01 BC06 DA21  
DA31